

На правах рукописи

Седакова Татьяна Валерьевна

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И
ТЕРМОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
Sb(III) И Te(IV) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ
КАТИОНАМИ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Владивосток – 2008

Работа выполнена в Институте химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук
Мирочник Анатолий Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Земнухова Людмила Алексеевна

кандидат химических наук
Львов Игорь Борисович

Ведущая организация: Институт органической химии УНЦ РАН, г. Уфа

Защита состоится « 26 » декабря 2008 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук по адресу: 690022, Приморский край, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной библиотеке ДВО РАН

Автореферат разослан « _____ » ноября 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Бровкина О.В.

ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Интенсивная люминесценция s^2 – ионов (так называемых ртутеподобных ионов) позволяет использовать их для получения эффективных люминофоров для люминесцентных ламп, катодо - и рентгенолюминофоров. Следует отметить, что до настоящего времени остаются дискуссионными вопросы, связанные с механизмом люминесценции ртутеподобных ионов, взаимосвязью строения координационного полиэдра s^2 – иона, стереохимической активностью неподеленной электронной пары (НЭП), спектрально-люминесцентными и термохромными свойствами соединений, ролью состояния переноса заряда лиганд – металл (СПЗ) (D – состояние). В связи с разработкой оптически прозрачных светотрансформирующих полимерных материалов актуальной задачей является синтез и изучение взаимосвязи строения, спектрально-люминесцентных, термохромных и фотохимических свойств комплексных соединений s^2 – ионов, интенсивно люминесцирующих при комнатной температуре, хорошо совместимых с полимерными матрицами и обладающих повышенной фотостабильностью.

Цель настоящей работы заключалась в синтезе, исследовании взаимосвязи строения, спектрально-люминесцентных и термохромных характеристик комплексных соединений галогенидов Sb(III) и Te(IV) с азотсодержащими органическими катионами. Самостоятельный интерес представляло получение соединений Sb(III) и Te(IV), интенсивно люминесцирующих при комнатной температуре, обладающих повышенной фотостабильностью и хорошей совместимостью с полимерными матрицами.

Решались следующие задачи:

- синтез комплексных соединений галогенидов сурьмы(III) и теллура(IV) с азотсодержащими органическими катионами;
- исследование взаимосвязи геометрического и электронного строения (тип анионной подрешетки, степень искажения координационного по-

лиэдра иона Sb(III) и Te(IV), наличие π – стэкинг взаимодействия между органическими катионами, наличие низколежащей компоненты A – полосы s^2 – иона ($^3P_1 \leftarrow ^1S_0$ переход)) и спектрально-люминесцентных, термохромных и фотохимических свойств соединений Sb(III) и Te(IV);

- изучение фотохимического поведения комплексов сурьмы(III) Dphg и нитрата европия(III) с Phen при совместном введении в полиэтилен высокого давления (ПЭВД).

Научная новизна. Получены соединения галогенидов Sb(III) и Te(IV) с азотсодержащими органическими катионами следующих составов: ASbHal₄ (A = пиридиний (HPy)⁺; 4-бензилпиридиний (H4-BzPy)⁺; тетраметиламмоний (Me₄N)⁺; тетраэтиламмоний (Et₄N)⁺; тетрабутиламмоний (Bu₄N)⁺; Hal = Cl⁻, Br⁻; I⁻); A₂SbHal₅ и A₂TeHal₆ (где A = 2-бензилпиридиний (H2-BzPy)⁺ и (H4-BzPy)⁺; 6-метилхинолиний (H6-MeQ)⁺; анилиний (HAn)⁺; Cs⁺; гуанидиний (HGu)⁺; N,N' – дифенилгуанидиний (HDphg)⁺; 2,2'-дипиридиний (HDip)⁺; 1,10-фенантролиний (HPhen)⁺; (Et₄N)⁺; 2,4-диметилпиридиний (лутидиний) (HLu)⁺; Hal = Cl, Br, I); A₃SbHal₆ (где A = (H2- и H4-BzPy)⁺, (H6-MeQ)⁺, (HDphg)⁺; (Et₄N)⁺; Hal = Cl, Br, I) и (HAn)₂SbCl₅·(HAn)Cl·H₂O, часть из которых синтезирована впервые. Проведено систематическое исследование взаимосвязи строения, спектрально-люминесцентных, термохромных и фотохимических свойств соединений.

Установлено, что факторами, способствующими интенсификации люминесценции s^2 – иона являются островное строение анионной подрешетки и слабые искажения координационного полиэдра Sb(III) и Te(IV).

Обнаружено, что наличие в спектрах возбуждения люминесценции (спектрах диффузного отражения) Sb(III) и Te(IV) длинноволновой компоненты A полосы приводит к увеличению вероятности безызлучательных переходов и уменьшению интенсивности люминесценции s^2 – иона.

В комплексных соединениях Sb(III) с анилином (HAn)₂SbBr₅ и

$(\text{HAn})_2\text{SbCl}_5 \cdot (\text{HAn})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 77 К впервые обнаружено селективное возбуждение люминесценции иона сурьмы и фосфоресценции органического катиона $(\text{HAn})^+$.

На примере комплексных соединений сурьмы(III) с 6-метилхинолином $(\text{H6-MeQ})_2\text{SbCl}_5$, $(\text{H6-MeQ})_3\text{SbBr}_6$ и $(\text{H6-MeQ})_2\text{SbI}_5$ выявлена важная роль π – стэкинг взаимодействия: разориентация хинолиновых колец, а также уменьшение степени искажения координационного полиэдра Sb(III) способствует появлению собственной люминесценции Sb(III) .

Впервые в соединениях галогенидов Sb(III) и Te(IV) с азотсодержащими органическими катионами обнаружен линейный реверсивный термохромизм, обусловленный изменением асимметрии А полосы s^2 – иона.

Практическое значение работы. Получены и охарактеризованы комплексные соединения галогенидов Sb(III) и Te(IV) с азотсодержащими органическими катионами состава: ASbHal_4 ($\text{A} = (\text{HPy})^+$; $(\text{H4-BzPy})^+$; $(\text{Me}_4\text{N})^+$; $(\text{Et}_4\text{N})^+$; $(\text{Bu}_4\text{N})^+$; $\text{Hal} = \text{Cl}^-$, Br^- ; I^-); A_2SbHal_5 и A_2TeHal_6 ($\text{A} = (\text{H2- и H4-BzPy})^+$; $(\text{H6-MeQ})^+$; $(\text{HAn})^+$; Cs^+ ; HGu^+ , $(\text{HDphg})^+$; $(\text{HDip})^+$; $(\text{HPhen})^+$; $(\text{Et}_4\text{N})^+$; $(\text{HLu})^+$; $\text{Hal} = \text{Cl}$, Br , I); A_3MHal_6 ($\text{A} = (\text{H2- и H4-BzPy})^+$, $(\text{H6-MeQ})^+$, $(\text{HDphg})^+$; Et_4N^+ ; $\text{M} = \text{Sb}$, $\text{Hal} = \text{Cl}$, Br , I) и $(\text{HAn})_2\text{SbCl}_5 \cdot (\text{HAn})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (часть соединений синтезирована впервые).

Соединения сурьмы(III) с N,N'-дифенилгуанидином, обладающие повышенной фотостабильностью и интенсивно люминесцирующие при комнатной температуре, предложены в качестве активаторов светотрансформирующих полимерных материалов. Соединения теллура (IV), проявляющие термохромные свойства, могут использоваться как индикаторы температур.

На защиту выносятся: исследование взаимосвязи строения, спектрально-люминесцентных, термохромных и фотохимических свойств комплексных соединений галогенидов Sb(III) и Te(IV) с азотсодержащими органическими катионами. Изучение фотохимического поведения комплексных со-

единений сурьмы(III) и европия(III) при совместном введении в ПЭВД.

Личный вклад автора. В работе представлены результаты исследований, выполненные лично автором или при его непосредственном участии. Автор непосредственно участвовал в проведении экспериментов, их обсуждении и формулировании выводов. Автором был проведен синтез соединений и количественное определение в них галогенид – ионов.

Кристаллические структуры соединений определены к.ф.-м.н. Буквецким Б.В., к.х.н. Удовенко А.А., съемка ИК спектров выполнена Жирко И.Н., д.х.н. Игнатъевой Л.Н., съемка спектров РФЭС выполнена к.х.н. Николенко Ю.М. Содержание сурьмы в исследуемых соединениях методом атомно-абсорбционной спектроскопии выполнено к.х.н. Куриленко Л.Н.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались на II Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владивосток, сентябрь 2000 г.); XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, июнь 2001 г.); Международной конференции по люминесценции, посвященной 110-летию со дня рождения акад. С.И. Вавилова (Москва, октябрь 2001 г.); научном симпозиуме Химия: фундаментальные и прикладные исследования, образование (Хабаровск, июнь 2002 г.); XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, сентябрь 2003 г.); IV International Symposium “Design and Synthesis of Supramolecular Architectures (Казань, Май 2006 г.); на XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. IV российско-французский симпозиуме “Супрамолекулярные системы в химии и биологии” (Москва, сентябрь 2007 г.).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы изложены в 12 статьях в ведущих рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 189 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 глав, выводов, библиографического списка цитируемой литературы из 225 наименований, содержит 48 рисунков и 15 таблиц.

Работа выполнена по тематическим планам Института химии ДВО РАН при финансовой поддержке РФФИ (проект 04-03-33155 «Молекулярный дизайн и кооперативные фото- и термостимулированные процессы в комплексах р-элементов: люминесценция, термохромизм, люминесцентный термохромизм, топохимия», ОХНМ РАН (Программа № 7 «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров»).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы, приведены основные защищаемые положения и описана структура диссертации.

В первой главе рассмотрены особенности геометрического строения (тип анионной подрешетки и π – стэкинг взаимодействие) и спектрально-люминесцентные характеристики соединений s^2 – ионов с азотсодержащими органическими катионами. Важными характеристиками структур являются: тип анионной подрешетки, искажения координационного полиэдра иона Sb(III) и Te(IV), π – стэкинг взаимодействие органических катионов. Ряд вопросов, связанных с интерпретацией люминесцентных свойств соединений s^2 – ионов, остается дискуссионным (роль СПЗ, аномально большой Стоксов сдвиг, наличие нескольких типов люминесценции). Сделан важный вывод, что исследование взаимосвязи структурных, спектрально-люминесцентных и оптических, в частности термохромных свойств данного класса соединений является актуальным.

Во второй главе приведены методики синтеза и описание эксперимен-

тальных методов исследования полученных соединений Sb(III) и Te(IV): рентгеноструктурного анализа (РСА), ИК -, люминесцентной и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также спектроскопии диффузного отражения. Методом стационарного фотолиза были исследованы светотрансформирующие полимерные композиции на основе ПЭВД и соединений сурьмы(III) и европия(III).

В третьей главе дано отнесение характеристических частот в ИК спектрах исследуемых соединений Sb(III) и Te(IV), описание кристаллического строения ряда соединений Sb(III) и Te(IV). На основе данных РФЭС рассмотрены особенности электронного строения ряда соединений сурьмы(III).

3.1. Строение $(H_2-BzPy)_2SbCl_5$

Кристаллическая структура $(H_2-BzPy)_2SbCl_5$ построена из полимерных гофрированных цепочек $[Sb_2Cl_{10}]_n^{4-}$, состоящих из связанных друг с другом сильно искаженных октаэдров, и катионов $(H_2-BzPy)^+$, объединенных в трехмерный каркас водородными связями N - H ... Cl.

3.2. Строение $(H_6-MeQ)_2SbCl_5$, $(H_6-MeQ)_3SbBr_6$ и $(H_6-MeQ)_2SbI_5$

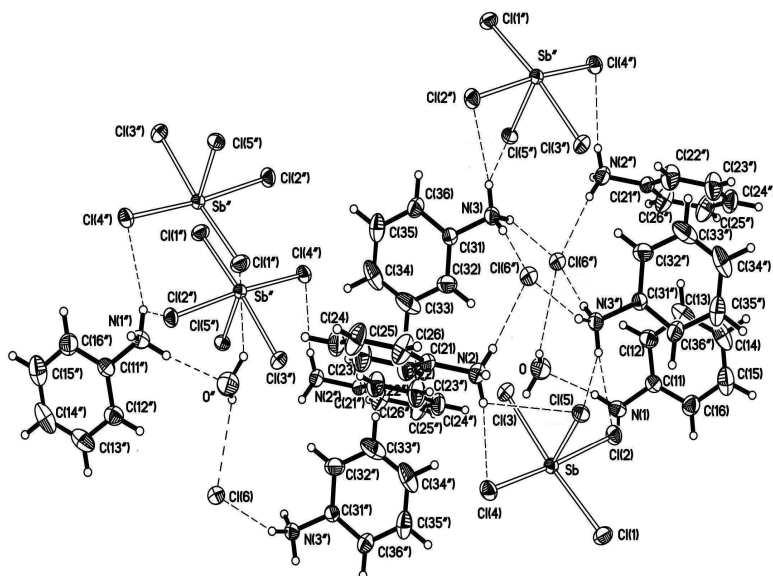
Структура соединений $(H_6-MeQ)_2SbCl_5$, $(H_6-MeQ)_3SbBr_6$ и $(H_6-MeQ)_2SbI_5$ построена из обособленных анионов $[Sb_2Cl_{10}]^{4-}$, $[SbBr_6]^{3-}$ и $[Sb_2I_{10}]^{4-}$, соответственно и катионов $(H_6-MeQ)^+$, расположенных между ними и составленных в бесконечные стопки, что способствует эффективному π – σ взаимодействию. Анионы и катионы объединены системой водородных связей и ван – дер - Ваальсовым взаимодействием в трехмерную структуру.

3.4. Строение соединений $(HAn)_2SbCl_5 \cdot (HAn)Cl \cdot H_2O$ и $(HAn)_2SbBr_5$

Кристаллическая структура $(HAn)_2SbCl_5 \cdot (HAn)Cl \cdot H_2O$ состоит из обособленных квадратных пирамид $[SbCl_5]^{2-}$, хлорид-ионов Cl^- , катионов анилина $(HAn)^+$ и молекул воды (рис. 1). В соединении $(HAn)_2SbBr_5$ анионная подрешетка состоит из бесконечных полимерных цепей, в которых искажен-

ные октаэдры связаны
мостиковыми атомами
брома, и катионов
(HAn)⁺.

Рис. 1. Кристаллическая
структура соединения
(HAn)₂SbCl₅·(HAn)Cl·H₂O



3.5. Структура комплексных соединений (HDphg)₃SbCl₆ и (HDphg)₃SbBr₆,

(HGu)₂TeBr₆, (HDphg)₂TeCl₆ и (HDphg)₂TeBr₆

Кристаллические структуры (HDphg)₃SbCl₆ и (HDphg)₃SbBr₆, (HGu)₂TeBr₆, (HDphg)₂TeCl₆ и (HDphg)₂TeBr₆ построены из изолированных слабо искаженных октаэдров [MHal₆]³⁻ (где M = Sb(III), Te(IV)) и катионов (HDphg)⁺ ((HGu)⁺), связанных друг с другом водородными связями N – H ... Hal (где Hal = Cl, Br). В соединениях (HDphg)₃SbCl₆ и (HDphg)₃SbBr₆ НЭП Sb(III) стереохимически не активна, в соединениях (HGu)₂TeBr₆, (HDphg)₂TeCl₆ и (HDphg)₂TeBr₆ влияние НЭП на Te(IV) минимально.

3.8. Рентгенофотоэлектронные спектры комплексных соединений

сурьмы(III) с азотсодержащими органическими катионами

Для исследования влияния природы лиганда и внешнесферного органического катиона на электронное строение исследуемых соединений были измерены РЭС соединений Sb(III) с Dphg, (Et₄N)Cl и 6-MeQ. Влияние галогенид-иона в соединениях Sb(III) с Dphg отражается в уменьшении энергии связывания орбитальных электронов Sb3d в ряду: SbCl₆(HDphg)₃, SbBr₆(HDphg)₃ и SbI₅(HDphg)₂ (на 0.9 эВ), что свидетельствует об увеличении электронной плотности на атоме Sb(III). При замене катиона (HDphg)⁺ на (Et₄N)⁺ энергия связи в анионе [SbCl₆]³⁻ понижается (на 0.6 эВ), что свидетельствует об уве-

личении электронной плотности на атоме Sb(III). Еще большее приращение электронной плотности на атоме Sb(III) наблюдается при замене $(\text{HDphg})^+$ на $(\text{H6-MeQ})^+$, уменьшение энергии связывания Sb3d электронов на 1.2 эВ.

В четвертой главе рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства, выявлена взаимосвязь строения анионной подрешетки и люминесцентных свойств комплексных соединений Sb(III) с азотсодержащими органическими катионами. Обнаружены уникальные спектрально-люминесцентные свойства соединений Sb(III) с анилином. Представлены результаты исследования фотохимического поведения соединений сурьмы(III) и европия(III) при совместном введении в ПЭВД. В табл. 1 приведены спектрально-люминесцентные (77 К) и некоторые структурные характеристики исследуемых комплексов сурьмы(III).

4.1 $(\text{Hpy})\text{SbHal}_4$ (где Hal = Cl, Br, I)

Установлено, что для соединений галогенидов сурьмы(III) с пиридином $(\text{Hpy})\text{SbHal}_4$ (где Hal = Cl, Br, I) характерно полное отсутствие люминесценции при 77 и 300 К. Анионная подрешетка комплексов $(\text{Hpy})\text{SbHal}_4$ (где Hal = Cl, Br, I) состоит из сильно искаженных октаэдров, объединенных мостиковыми атомами галогена в бесконечные полимерные цепи (табл. 1).

4.2 $(\text{H2-BzPy})_2\text{SbCl}_5$, $(\text{H4-BzPy})_2\text{SbCl}_5$

Для соединений хлорида сурьмы(III) с 2- и 4-BzPy собственная люминесценция иона сурьмы(III) при 77 и 300 К отсутствует (табл. 1). Полимерное строение анионной подрешетки $(\text{H2-BzPy})_2\text{SbCl}_5$ может способствовать эффективной диссипации энергии электронного возбуждения Sb(III) по полимерной цепи и большим релаксационным потерям энергии в результате структурных преобразований в возбужденном состоянии.

4.1 $(\text{H6-MeQ})_2\text{SbCl}_5$, $(\text{H6-MeQ})_3\text{SbBr}_6$ и $(\text{H6-MeQ})_2\text{SbI}_5$

Обнаруженные максимальные искажения аниона $[\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ и копланарность катионов $(\text{H6-MeQ})^+$ в $(\text{H6-MeQ})_2\text{SbCl}_5$ приводят к отсутствию соб-

Таблица. 1. Структурные и спектрально-люминесцентные характеристики соединений Sb(III) при 77 К

Соединение	Строение анионной подрешетки	ΔR^* , Å	$\Delta \angle^{**}$, град.	Отнесение	λ , нм	$I_{\text{люм.}} / I_{\text{отн.}} / \text{ед.}$
(HPy)SbCl ₄	полимер из октаэдров	0,752 [1]	8 [1]	-	-	-
(HPy)SbBr ₄	полимер из октаэдров	0,666 [1]	6 [1]	-	-	-
(HPy)SbI ₄	полимер из октаэдров	0,228 [2]	5 [2]	-	-	-
(H2-BzPy) ₂ SbCl ₅	полимер из октаэдров	0,798; 0,663	11; 10	$S_{\text{пл}^*} \rightarrow S_{\text{пл}}$	425, 460, 495, 533, 585	< 1
(H6-MeQ) ₂ SbCl ₅	димер из октаэдров	0,865	5	$S_{\text{пл}^*} \rightarrow S_{\text{пл}}$	495	7
(H6-MeQ) ₃ SbBr ₆	изолированные октаэдры	0,135	3	$^3P_1 \rightarrow ^1S_0$	625	4
(H6-MeQ) ₂ SbI ₅	димер из октаэдров	0,392]	3	$^3P_1 \rightarrow ^1S_0$	685	1
(Et ₄ N)SbCl ₄	тетрамер из октаэдров	0,874[4]	8 [4]	$^3P_1 \rightarrow ^1S_0$	605	1
(Bu ₄ N)SbCl ₄	димер из квадратных пирамид	0,579; 0,52 [5]	8 [5]	$^3P_1 \rightarrow ^1S_0$	530	3
(Et ₄ N) ₃ SbCl ₆	изолированные октаэдры [3]			$^3P_1 \rightarrow ^1S_0$	630	180
(HDphg) ₃ SbCl ₆	изолированные октаэдры	0,038	5	$^3P_1 \rightarrow ^1S_0$	580	100
(HDphg) ₃ SbBr ₆	изолированные октаэдры	0	3	$^3P_1 \rightarrow ^1S_0$	620	140

ΔR^* - разница между самой длинной и самой короткой связью Sb – Hal;

$\Delta \angle^{**}$ - максимальное отклонение углов от соответствующих им идеальных значений

ственной люминесценции иона Sb(III) при 77 и 300 К и появлению люминесценции органической части молекулы при 77 К. Разориентация хинолиновых колец и уменьшение степени искажения координационного полиэдра Sb(III) в (H6-MeQ)₃SbBr₆ и (H6-MeQ)₂SbI₅ способствуют появлению люминесценции иона Sb(III) в этих соединениях при 77 К (табл. 1). Большая степень искажения и димерное строение аниона $[Sb_2I_{10}]^{4-}$ ((H6-MeQ)₂SbI₅) по сравнению с мономером $[SbBr_6]^{3-}$ ((H6MeQ)₃SbBr₆) приводит к уменьшению интен-

сивности люминесценции сурьмы(III) в комплексе $(\text{H6-MeQ})_2\text{SbI}_5$ в результате диссипации энергии электронного возбуждения по димеру и больших структурных изменениях при фотовозбуждении (табл. 1).

4.4 $(\text{Et}_4\text{N})\text{SbCl}_4$, $(\text{Bu}_4\text{N})\text{SbCl}_4$ и $(\text{Et}_4\text{N})_3\text{SbCl}_6$

В ряду соединений $(\text{Et}_4\text{N})\text{SbCl}_4$, $(\text{Bu}_4\text{N})\text{SbCl}_4$ и $(\text{Et}_4\text{N})_3\text{SbCl}_6$ максимальной интенсивностью флуоресценции обладает $(\text{Et}_4\text{N})_3\text{SbCl}_6$ (табл. 1), анионная подрешетка которого построена из изолированных октаэдров [3]. Тетрамерное $[\text{Sb}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ или димерное $[\text{Sb}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ строение анионной подрешетки, в случае $(\text{Et}_4\text{N})\text{SbCl}_4$ [4] и $(\text{Bu}_4\text{N})\text{SbCl}_4$ [5], является причиной уменьшения интенсивности люминесценции иона сурьмы(III) из-за возрастания безызлучательных потерь в результате диссипации энергии электронного возбуждения по анионной подрешетке.

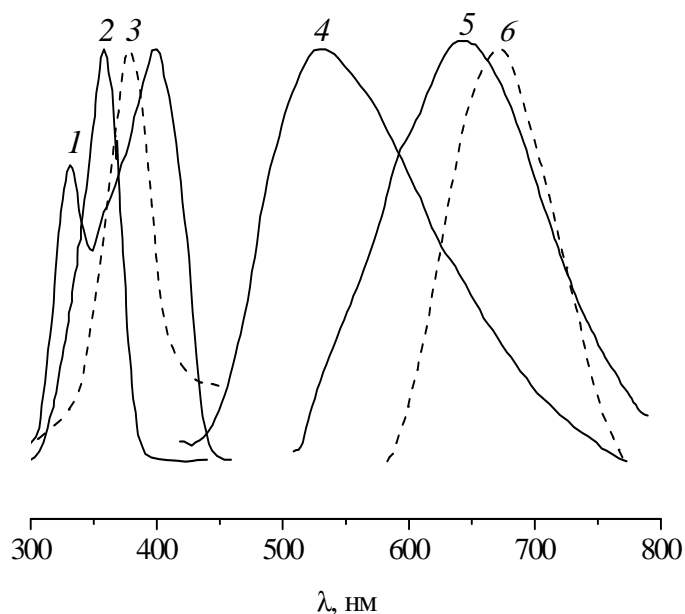
4.5. Люминесцентные свойства галогенидов сурьмы(III) с анилином

Уникальной особенностью исследуемых комплексных соединений Sb(III) с анилином является возможность селективного возбуждения как собственной люминесценции Sb(III) , так и люминесценции органической части молекулы. Понижение энергии возбуждающего света от 360 до 440 нм приводит к появлению в спектрах люминесценции $(\text{HAn})_2\text{SbCl}_5 \cdot (\text{HAn})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{HAn})_2\text{SbBr}_5$ полосы фосфоресценции катиона $(\text{HAn})^+$ и увеличению ее интенсивности. Одновременно с этим уменьшается интенсивность полосы люминесценции Sb(III) вплоть до полного ее исчезновения (рис.2).

Сопоставление геометрического строения и спектрально-люминесцентных свойств показало, что большая степень искажения и полимерное строение аниона $[\text{SbBr}_5]^{2-}$ ($(\text{HAn})_2\text{SbBr}_5$) по сравнению с мономером (квадратной пирамидой) $[\text{SbCl}_5]^{2-}$ ($(\text{HAn})_2\text{SbCl}_5 \cdot (\text{HAn})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) приводит к уменьшению интенсивности люминесценции Sb(III) в $(\text{HAn})_2\text{SbBr}_5$ при 77 и ее полному отсутствию при 300 К в результате диссипации энергии электронного возбуждения по полимеру и больших структурных изменениях в

Рис. 2. Спектры возбуждения
люминесценции

$(\text{HAn})_2\text{SbCl}_5 \cdot (\text{HAn})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ при
77 К (1, $\lambda_{\text{люм}} = 560$ нм), (2, $\lambda_{\text{люм}} =$
645 нм) и 300 К (3, $\lambda_{\text{люм}} =$
580 нм); спектры люминес-
ценции $(\text{HAn})_2\text{SbCl}_5 \cdot (\text{HAn})\text{Cl}$
 $\cdot \text{H}_2\text{O}$ при 77 К (4, $\lambda_{\text{возб}} = 390$
нм), (5, $\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм); 300 К
(6, $\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм).



возбужденном состоянии. В свою очередь, наличие у соединений $(\text{HAn})_2\text{SbCl}_5 \cdot (\text{HAn})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{HAn})_2\text{SbBr}_5$ эффективного π – стэкинг взаимодействия соседних катионов $(\text{HAn})^+$ может объяснить наличие фосфоресценции протонированного анилинового цикла.

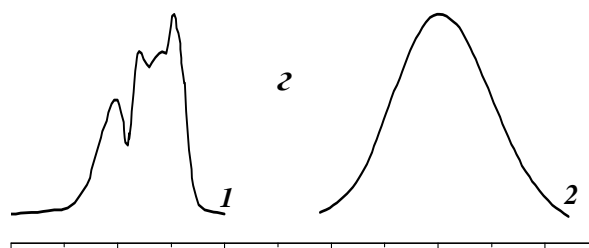
4.6 $(\text{HDphg})_3\text{SbCl}_6$, $(\text{HDphg})_3\text{SbBr}_6$ и $(\text{HDphg})_2\text{SbI}_5$

Максимальной интенсивностью люминесценции при 77 и 300 К среди всех исследуемых соединений Sb(III) обладают комплексы с Dphg $(\text{HDphg})_3\text{SbCl}_6$ и $(\text{HDphg})_3\text{SbBr}_6$, анионная подрешетка в которых состоит из изолированных, практически идеальных октаэдров (табл. 1). Близость положения максимумов спектров возбуждения люминесценции иона Sb(III) (А полоса) в соединениях $(\text{HDphg})_3\text{SbCl}_6$, $(\text{HDphg})_3\text{SbBr}_6$ и $(\text{HDphg})\text{Cl}$ способствует эффективному переносу энергии электронного возбуждения с уровней органической части молекулы на люминесцентный $^3\text{P}_1$ – уровень Sb(III) (рис. 3).

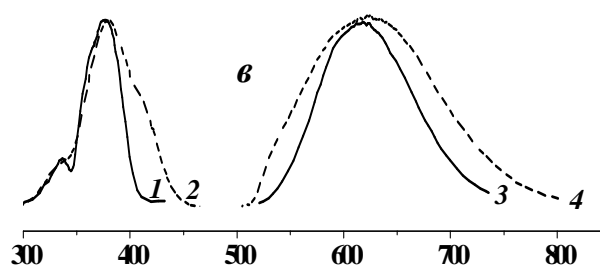
С другой стороны, наличие в спектре возбуждения люминесценции $(\text{HDphg})_2\text{SbI}_5$ низколежащей компоненты люминесцентного $^3\text{P}_1$ – уровня

Рис. 3.

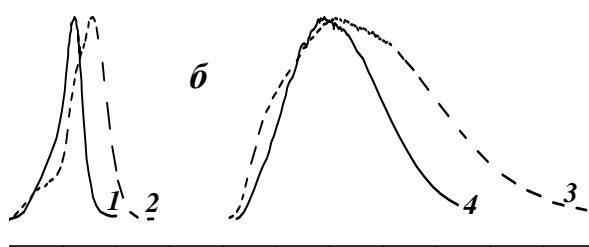
а. Спектры возбуждения люминесценции $(HDphg)Cl$ при 77 (1) и 300 К (2), ($\lambda_{\text{люм}} = 520$ нм); спектры люминесценции $(HDphg)Cl$ при 77 (3) и 300 К (4), ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм).



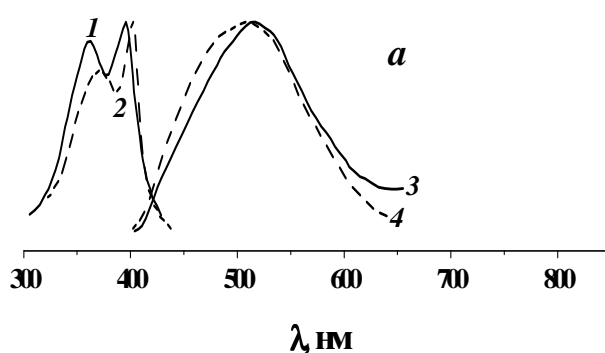
б. Спектры возбуждения люминесценции $(HDphg)_3SbCl_6$ при 77 (1) и 300 К (2) ($\lambda_{\text{люм}} = 580$ нм); спектры люминесценции $(HDphg)_3SbCl_6$ при 77 (3, $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм) и 300 К (4, $\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм).



в. Спектры возбуждения люминесценции $(HDphg)_3SbBr_6$ при 77 (1) и 300 К (2), ($\lambda_{\text{люм}} = 620$ нм); спектры люминесценции $(HDphg)_3SbBr_6$ при 77 (3) и 300 К (4), ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм).



г. Спектры возбуждения люминесценции комплекса $(HDphg)_2SbI_5$ (1, $\lambda_{\text{люм}} = 680$ нм) и люминесценции $(HDphg)_2SbI_5$ (2, $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм) при 77 К.

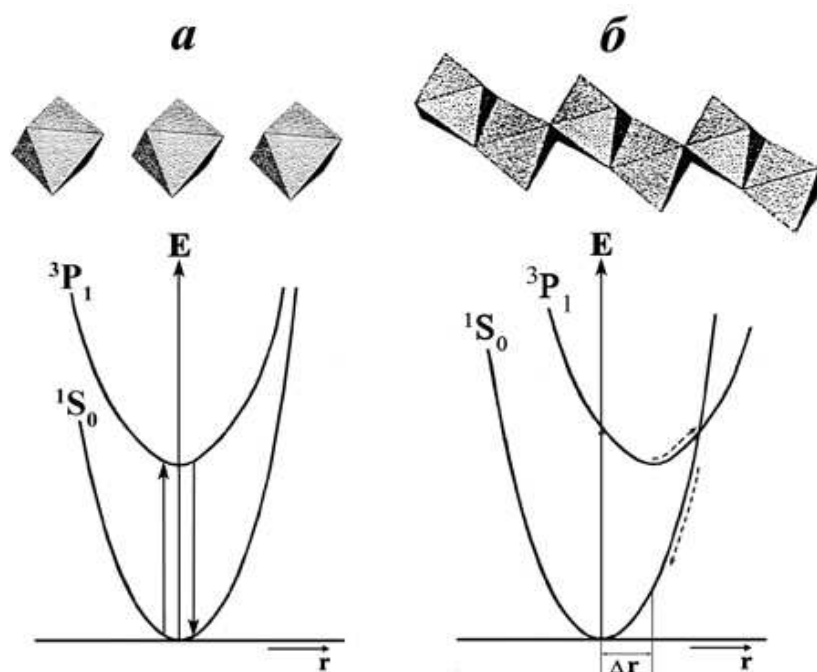


(А полоса) обуславливает уменьшение интенсивности люминесценции иона сурьмы(III) при 77 К и ее полное отсутствие при 300 К (рис. 3). Подобная закономерность наблюдается и в случае комплексных соединений сурьмы(III) с 6-МеQ. Как известно, пересечение поверхностей потенциальной энергии низколежащего люминесцентного 3P_1 – уровня и 1S_0 – основного состояния s^2 – иона может приводить к эффективному тушению люминесценции в результате увеличения вероятности безызлучательных переходов (рис. 4) [6].

Рис. 4.

Строение анионной подрешетки и соответствующие им конфигурационно - координатные диаграммы s^2 - иона:

а. Островное строение анионной подрешетки с минимальными искажениями координационного полиэдра способствует высокой интенсивности люминесценции s^2 - иона.



б. Полимерное строение анионной подрешетки с большими искажениями координационного полиэдра способствует низкой интенсивности люминесценции s^2 - иона (или ее полному отсутствию).

Известно, что при фотовозбуждении s^2 - ион переходит из основного в возбужденное состояние, характеризующееся более высокой симметрией [6]. Поэтому, чем меньше искажение окружения s^2 - иона в основном состоянии, тем меньше энергии электронного возбуждения будет тратиться на реорганизацию структуры в возбужденном состоянии (при этом будут минимальны безызлучательные потери энергии электронного возбуждения и, следовательно, высокая интенсивность люминесценции) и наоборот [6]. Полимерное строение анионной подрешетки и высокая степень искажения способствует эффективной диссипации энергии электронного возбуждения сурьмы(III) по полимерной цепи и большим релаксационным потерям при фотовозбуждении (рис. 4).

Сопоставление данных РЭС и люминесцентной спектроскопии позволило выявить взаимосвязь между величиной Стоксова сдвига люминесценции и энергией связи $Sb3d$ электронов в ряду соединений: $SbCl_6(HDphg)_3$,

$\text{SbBr}_6(\text{HDphg})_3$ и $\text{SbI}_5(\text{HDphg})_2$. Увеличение электронной плотности на атоме сурьмы(III) в гомологическом ряду исследуемых соединений коррелирует с батохромным сдвигом полосы ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$ – люминесцентного перехода иона сурьмы(III).

4.7. Фотохимическое поведение люминесцирующих композиций на основе комплексных соединений сурьмы(III) и европия(III) в ПЭВД

Представляло интерес изучение фотохимического поведения соединений сурьмы(III) и европия(III) при совместном присутствии в полимерной матрице. Методом экструзии были получены четыре полимерные композиции на основе ПЭВД, активированного соединениями: $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{Phen}$, $(\text{HDphg})_3\text{SbCl}_6$, $(\text{HDphg})_3\text{SbCl}_6 + \text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{Phen}$ и $(\text{HDphg})_3\text{SbBr}_6 + \text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{Phen}$, интенсивно люминесцирующие в видимой области при 300 К. Результаты исследования фотохимического поведения полимерных композиций, активированных ионами сурьмы(III) и европия(III) свидетельствуют о том, что исследуемые соединения сурьмы(III) с Dphg обладают повышенной по сравнению с комплексом европия(III) фотоустойчивостью.

Анализ спектров возбуждения люминесценции композиции ПЭВД + $(\text{HDphg})_3\text{SbBr}_6 + \text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{Phen}$ показывает существование эффективной сенсбилизации люминесценции европия(III) через резонансные уровни сурьмы(III). Правильное октаэдрическое строение аниона $[\text{SbHal}_6]^{3-}$ соединений $(\text{HDphg})_3\text{SbCl}_6$ и $(\text{HDphg})_3\text{SbBr}_6$ также может способствовать уменьшению релаксационных потерь при фотовозбуждении.

Исследованные полимерные композиции ПЭВД + $(\text{HDphg})_3\text{SbCl}_6 + \text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{Phen}$ и ПЭВД + $(\text{HDphg})_3\text{SbBr}_6 + \text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{Phen}$ предложены в качестве активаторов светотрансформирующих полимерных материалов.

В пятой главе рассмотрены спектрально-люминесцентные и термochромные свойства комплексных соединений теллура(IV) с азотсодержащими органическими катионами. Установлена связь между интенсивностью люми-

несценции и положением максимума ${}^3P_1 \leftarrow {}^1S_0$ перехода (А полоса) в спектрах диффузного отражения и спектрах возбуждения люминесценции соединений теллура(IV). Обнаружен обратимый линейный термохромизм в комплексных соединениях теллура(IV).

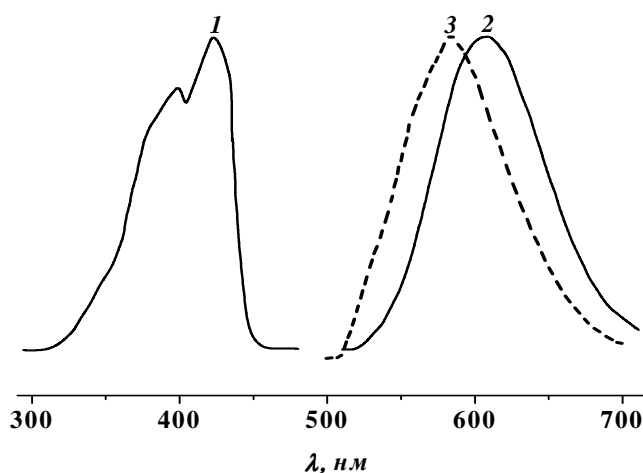
5.1. Спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений теллура(IV) с азотсодержащими органическими катионами

Исследуемые соединения теллура(IV) (кроме $(HGu)_2TeBr_6$) люминесцируют при 77 К, часть из них Cs_2TeCl_6 , $(HGu)_2TeCl_6$, $(HDphg)_2TeCl_6$, $(HDip)_2TeCl_6$, $(HPhen)_2TeCl_6$, $(Et_4N)_2TeCl_6$ проявляет люминесцентные свойства при 300 К. Максимальной интенсивностью люминесценции в ряду исследуемых соединений Te(IV) при 77 и 300 К обладает $(Et_4N)_2TeCl_6$ (табл. 2).

5.1.1. Стоксов сдвиг

Небольшой Стоксов сдвиг спектров люминесценции (около $7000 - 8000 \text{ см}^{-1}$) соединений $(HGu)_2TeCl_6$ (рис. 5), $(HDphg)_2TeCl_6$, $(HDphg)_2TeBr_6$ и $(HPhen)_2TeCl_6$ коррелирует с относительно низкой стереохимической активностью НЭП теллура(IV). При переходе от $(HDphg)_2TeCl_6$ к $(HDphg)_2TeBr_6$ происходит уменьшение асимметрии ближайшего окружения атома теллура(IV) и, следовательно, уменьшение стереоэффекта НЭП, что в свою очередь обуславливает уменьшение Стоксова сдвига люминесценции.

Рис. 5.
Спектр возбуждения люминесценции (1, $\lambda_{\text{люм}} = 605 \text{ нм}$) при 77 К, спектр люминесценции при 77 К (2, $\lambda_{\text{возб}} = 425 \text{ нм}$) и спектр люминесценции при 300 К (3, $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$) комплексного соединения $(HGu)_2TeCl_6$.



5.1.2. Интенсивность люминесценции соединений теллура(IV)

Интенсивность люминесценции Te(IV) зависит от двух факторов:

- 1) геометрическое строение: тип анионной подрешетки, строение координационного полиэдра иона теллура(IV);
- 2) положение А полосы в спектрах возбуждения или поглощения иона теллура(IV), энергия люминесцентного перехода (положение максимума спектра люминесценции).

Сравнение данных РСА и спектрально-люминесцентных свойств показало, что среди соединений $(\text{HGu})_2\text{TeHal}_6$ и $(\text{HDphg})_2\text{TeHal}_6$ (где Hal = Cl, Br) при 77 и 300 К максимальной интенсивностью люминесценции обладает $(\text{HGu})_2\text{TeCl}_6$ (табл. 2) с минимальными искажениями координационного полиэдра Te(IV) [7]. Однако, строение анионной подрешетки является не единственным фактором, определяющим наличие или отсутствие люминесценции Te(IV).

Действительно, интенсивность люминесценции также зависит от положения А полосы в спектрах возбуждения или поглощения иона Te(IV) (положение длинноволновой компоненты А полосы) (табл. 2). Бромотеллулаты(IV), по сравнению с соответствующими хлоротеллуратами(IV), характеризуются меньшей интенсивностью люминесценции при 77 К (соединение $(\text{HGu})_2\text{TeBr}_6$ вообще не люминесцирует) и полным отсутствием люминесценции при 300 К, при этом спектры диффузного отражения бромотеллуратов(IV) при 77 и 300 К указывают на батохромное смещение по сравнению со спектрами диффузного отражения хлоротеллуратов(IV) (табл. 2, рис.6) .

В рамках конфигурационно-координатной диаграммы [6] (рис. 4) выявлен механизм тушения люминесценции: наличие интенсивной длинноволновой компоненты в спектрах возбуждения люминесценции и спектрах поглощения (отражения) говорит об эффективном пересечении поверхностей потен-

Таблица 2. Спектральные характеристики соединений теллура(IV) при 77 К

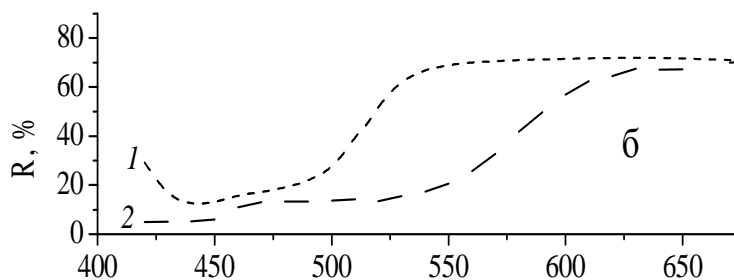
Соединение	Край поглощения, нм		$\lambda_{\text{люм}}$, нм		I, отн. ед.	
	77 К	300 К	77 К	300 К	77 К	300 К
Cs_2TeCl_6	460	500	590	580	884	24
Cs_2TeBr_6	540	600	680	-	218	-
$(\text{HGu})_2\text{TeCl}_6$	450	510	605	580	539	3
$(\text{HGu})_2\text{TeBr}_6$	560	620	-	-	-	-
$(\text{HAn})_2\text{TeCl}_6$	-	-	655	-	50	-
$(\text{HAn})_2\text{TeBr}_6$	530	600	625	-	16	-
$(\text{HLu})_2\text{TeCl}_6$	-	-	585	-	582	-
$(\text{HDphg})_2\text{TeCl}_6$	450	490	620	600	400	1
$(\text{HDphg})_2\text{TeBr}_6$	530	580	665	-	44	-
$(\text{HDip})_2\text{TeCl}_6$	460	490	625	605	327	53
$(\text{HDip})_2\text{TeBr}_6$	540	600	645	-	10	-
$(\text{HPhen})_2\text{TeCl}_6$	460	510	595	605	455	3
$(\text{HPhen})_2\text{TeBr}_6$	-	-	670	-	24	-
$(\text{Et}_4\text{N})_2\text{TeCl}_6$	-	-	600	580	1323	75
$(\text{Et}_4\text{N})_2\text{TeBr}_6$	-	-	680	-	237	-

циальной энергии основного ($^1\text{S}_0$) и возбужденного ($^3\text{P}_1$) состояний Te(IV), что приводит к резкому тушению (или полному отсутствию) люминесценции.

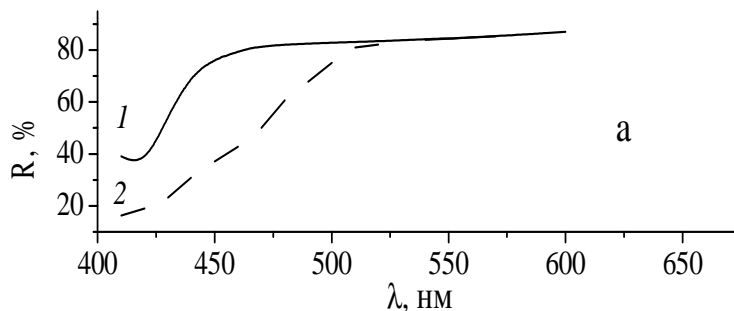
При сравнительном анализе спектрально-люминесцентных свойств соединений Sb(III) с Dphg и аналогичных комплексов Te(IV) с Dphg при 77 и 300 К, обнаружено, что интенсивность люминесценции $(\text{HDphg})_2\text{TeCl}_6$ и

Рис. 6.

а. Спектры диффузного отражения комплексного соединения $(HGu)_2TeCl_6$ при 100 (1) и 300 К (2).



б. Спектры диффузного отражения комплексного соединения $(HGu)_2TeBr_6$ при 100 (1) и 300 К (2).



$(HDphg)_2TeBr_6$ при 300 К на два порядка ниже, чем у $(HDphg)_3SbCl_6$ и $(HDphg)_3SbBr_6$. В спектре возбуждения люминесценции $(HDphg)_2TeCl_6$ и $(HDphg)_2TeBr_6$ длинноволновый максимум А полосы батохромно смещен относительно максимумов полос возбуждения люминесценции Dphg. Отсутствие эффективного перекрытия максимумов спектров возбуждения Dphg и $(HDphg)_2TeCl_6$ и $(HDphg)_2TeBr_6$ может являться причиной резкого уменьшения интенсивности люминесценции Te(IV) по сравнению с Sb(III) в аналогичных соединениях с Dphg при 77 и 300 К.

5.2. Термохромные свойства комплексных соединений теллура(IV)

При октаэдрической координации s^2 – иона структуры поверхности потенциальной энергии возбужденного 3P_1 – уровня s^2 – иона зависит от соотношения между спин – орбитальным взаимодействием и эффектом Яна – Теллера. Если влияние эффекта Яна – Теллера преобладает над эффективностью спин - орбитального взаимодействия, то в возбужденном состоянии происходит сильное взаимодействие оптических электронов s^2 – иона с E_g и T_{2g} колебаниями кристаллической решетки кубической симметрии.

При исследовании оптических свойств соединений Te(IV) при переходе от 300 к 100 К обнаружено плавное обратимое изменение окраски комплексов (обратимый линейный термохромизм): у Cs_2TeCl_6 , $(\text{HGu})_2\text{TeCl}_6$, $(\text{HDphg})_2\text{TeCl}_6$, $(\text{HDip})_2\text{TeCl}_6$, $(\text{HPhen})_2\text{TeCl}_6$ от ярко желтой до белой, у Cs_2TeBr_6 , $(\text{HGu})_2\text{TeBr}_6$, $(\text{HAn})_2\text{TeBr}_6$, $(\text{HDphg})_2\text{TeBr}_6$, $(\text{HDipy})_2\text{TeBr}_6$, $(\text{HDphg})_2\text{TeBr}_6$ от красной до желтой (табл. 2, рис. 6).

Согласно [8] причиной наблюдаемого термохромного эффекта может являться температурная зависимость ян - теллеровского расщепления А полосы ΔE в спектре поглощения комплексов: $\Delta E \sim \sqrt{T}$. Уменьшение асимметрии полосы А при понижении температуры и происходящее при этом уменьшение интенсивности длинноволновой компоненты полосы А в электронных спектрах поглощения приводит к изменению окраски комплексов Te(IV). Предварительные результаты исследования Раман спектров показали, что и у рассматриваемого класса соединений Te(IV) наблюдается относительно высокая интенсивность ян-теллеровских мод e_g и t_{2g} , нехарактерная для соединений с октаэдрической координацией [8].

Проведенное исследование спектроскопических свойств комплексных соединений Te(IV) с азотсодержащими органическими катионами выявило наличие у них люминесцентных и термохромных свойств. Обратимый линейный термохромизм соединений s^2 – ионов сопровождается, как показывают данные спектроскопии диффузного отражения, изменением асимметрии спектральной А полосы. В рамках конфигурационно-координатной модели рассмотрена зависимость интенсивности люминесценции исследуемых комплексов от спектрального положения А полосы: батохромное смещение полосы способствует тушению люминесценции соединений.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы комплексные соединения Sb(III) и Te(IV) с азотсодержащими органическими катионами общей формулы A_xSbHal_y и A_2TeHal_6 (где A - катион, Hal = Cl⁻, Br⁻, I; $x = y - 3$), часть соединений получена впервые. Исследована взаимосвязь структуры, спектрально-люминесцентных, термохромных и фотохимических свойств соединений данного класса.
2. Установлено, что факторами, способствующими интенсификации люминесценции s^2 – иона являются островное строение анионной подрешетки и слабые искажения координационного полиэдра Sb(III) и Te(IV).
3. В комплексных соединениях сурьмы(III) с анилином $(HAn)_2SbBr_5$ и $(HAn)_2SbCl_5 \cdot (HAn)Cl \cdot H_2O$ при 77 К впервые обнаружено селективное возбуждение люминесценции иона сурьмы(III) и фосфоресценции π – системы органического катиона $(HAn)^+$. Анализ данных РСА и люминесцентной спектроскопии показал, что появлению фосфоресценции органического катиона $(HAn)^+$ может способствовать наличие C - H ... π - стэкинг взаимодействия соседних катионов.
4. В соединениях галогенидов сурьмы(III) и теллура(IV) с азотсодержащими органическими катионами обнаружен линейный реверсивный термохромизм, обусловленный изменением степени асимметрии спектральной A полосы s^2 – иона.
5. В рамках конфигурационно-координатной модели выявлен механизм тушения люминесценции в комплексных соединениях сурьмы(III) и теллура(IV): наличие длинноволновой компоненты A полосы в спектрах возбуждения люминесценции (диффузного отражения) говорит об эффективном пересечении потенциальной энергии основного (1S_0) и возбужденного (3P_1) состояний s^2 – иона и диссипации энергии электронного возбуждения.

6. Обнаружен эффективный перенос энергии электронного возбуждения с уровней сурьмы(III) на резонансные уровни европия(III) в люминесцирующей композиции на основе ПЭВД, содержащей комплексные соединения сурьмы(III) и европия(III). Комплексные соединения сурьмы(III) с N,N'-дифенилгуанидином, интенсивно люминесцирующие при комнатной температуре и обладающие повышенной фотостойкостью, предложены в качестве активаторов светотрансформирующих полимерных материалов.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. DeHaven P.W., Jacobson R.A. Pyridinium tetrabromoantimonate(III) $C_5H_5NHSb^{III}Br_4$ // Cryst. Struct. Comm. - 1976. - Vol. 5. - P. 31 - 34.
2. Hendrixson T.L., ter Horst M.A., Jacobson R.A. Preparation and crystal structure of pyridinium tetraiodoantimonate(III) – an infinite chain structure // J. Crystallographic and Spectroscopic Research. - 1990. Vol. 20, № 2. - P. 105 - 108.
3. Sobczyk L., Jakubas R., Zaleski J. Self-assembly of Sb(III) and Bi(III) halocoordinated octahedra in salts of organic cations. Structure, properties and phase transitions // Polish. J. Chem. - 1997. - Vol. 71, № 3. - P. 265 - 300.
4. Zaleski J. Crystal structure and X-ray investigation of phase transitions of tetraethylammonium tetrachloroantimonate $N(C_2H_5)_4SbCl_4$ // Ferroelectrics. - 1997. - № 1 - 4. - P. 71 - 79.
5. Ensinger U., Schwarz W., Schmidt A. Tetraalkylammonium tetrachloroantimonate(III). Struktur und Schwingungsspektren // Z. Naturforsch. Teil B. - 1982. - Vol. 37, № 12. - P. 1584 - 1589.
6. Blasse G. Luminescence of inorganic solids: from isolated centers to concentrated systems // Prog. Solid St. Chem. - 1988. - Vol. 18, № 2. P. 79 – 171.
7. Waskowska A., Janczak J., Czapla Z. Crystal structure of guanidine hexachlorate tellurate(IV) // J. Alloys and Compounds. - 1993. - Vol. 196, № 1 - 2. - P.

255 - 257.

8. Stufkens D.J. Dynamical Jahn – Teller Effect in the Excited States of SeCl_6^{2-} , SeBr_6^{2-} , TeCl_6^{2-} , TeBr_6^{2-} . Interpretation of electronic absorption and Raman spectra // *Rec. Trav. Chim.* - 1970. - Vol. 89, № 11. - P. 1185 - 1201.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карасев В.Е., Сторожук Т.В., Лифар Л.И. Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексных соединений Sb (III) с N, N'- дифенилгуанидином // *Координац. химия.* - 2001. - Т. 27, № 11. - С. 831 - 833.
2. Петроченкова Н.В., Сторожук Т.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексных соединений сурьмы (III) с четвертичными аммонийными основаниями // *Координац. химия.* - 2002. - Т. 28, № 7. - С. 501 - 505.
3. Сторожук Т.В., Удовенко А.А., Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карасев В.Е. Синтез и люминесценция комплексов хлоридов сурьмы (III) с бензилпиридином. Кристаллическая структура бис-2-бензилпиридиния пентахлороантимоната // *Координац. химия.* - 2002. - Т. 28, № 3. - С. 185 - 192.
4. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Сторожук Т.В., Карасев В.Е. Кристаллическая структура, люминесцентные и термохромные свойства комплексов галогенидов теллура (IV) с N,N'-дифенилгуанидином // *Электронный журнал “Исследовано в России”*
<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/162.pdf>
5. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Сторожук Т.В., Карасев В.Е. Кристаллическая структура, люминесцентные и термохромные свойства комплексов галогенидов теллура(IV) с N,N'-дифенилгуанидином // *Журн. неорган. химии.* - 2003. - Т. 48, № 4. - С. 582 – 591.

6. Мирочник А.Г., Удовенко А.А., Сторожук Т.В., Карасев В.Е., Буквецкий Б.В., Синтез и люминесценция комплексов галогенидов мышьяка(III) и сурьмы(III) с N,N'-дифенилгуанидином. Кристаллические структуры трис-(N,N'-дифенилгуанидиния) гексахлоро- и гексабромарсенатов(III) и антимонатов(III) // Журн. неорганической химии. - 2003. - Т. 48, № 7. - С. 1067 – 1078.
7. Сторожук Т.В., Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. Синтез, строение и обратимый термохромизм гексабромотеллурата(IV) гуанидиния // Журн. структур. химии. - 2003. – Т. 44, № 5. С. 968 – 972.
8. Сторожук Т.В., Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карасев В.Е. Сенсбилизация люминесценции сурьмы(III) с 6-метилхинолином в спектральной области А полосы // Опт. спектр. - 2003. - Т. 94, № 6. - С. 985 - 988.
9. Буквецкий Б.В., Сторожук Т.В., Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карасев В.Е. Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства комплексов галогенидов сурьмы(III) с 6-метилхинолином // Журн. неорганической химии. - 2004. - Т. 49, № 1. - С. 47 – 54.
10. Мирочник А.Г., Седакова Т.В., Николенко Ю.М., Карасев В.Е. Электронное строение и люминесцентные свойства комплексных соединений сурьмы(III) с азотсодержащими внешнесферными органическими катионами // Журн. структур. химии. - 2006. – Т. 47, № 2. - С. 254 - 258.
11. Мирочник А.Г., Жихарева П.А., Седакова Т.В., Карасев В.Е. Фотохимическое и фотофизическое поведение люминесцирующих композиций на основе комплексных соединений сурьмы(III) и европия(III) в полиэтилене высокого давления // Журн. физич. химии. - 2007. - № 2. - С. 360 – 363.
12. Седакова Т.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. Строение и люминесцентные свойства комплексных соединений сурьмы(III) // Оптика и спектроскопия. - 2008. - Т. 105, № 4. - С. 584 - 590.